

⑤ Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

B 01 J 23/84

C 07 C 47/20

C 07 C 45/04

C 07 C 57/04

C 07 C 51/32

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördenzeichen

DE 29 43 707 A 1

Offenlegungsschrift

29 43 707

⑪

⑫

⑬

⑭

Aktenzeichen:

P 29 43 707.8

Anmeldetag:

30. 10. 79

Offenlegungstag:

22. 5. 80

⑮

Unionspriorität:

⑲ ⑳ ㉑

13. 11. 78 V.St.v.Amerika 960201

⑥

Bezeichnung:

Oxidationskatalysator, seine Herstellung und Verwendung (II)

⑦

Anmelder:

Celanese Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑧

Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;
Fues, J.Fr., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;
Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H.-K., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,
5000 Köln und 6232 Bad Soden

⑨

Erfinder:

Vanderspurt, Thomas H., Stockton, N.J. (V.St.A.)

DE 29 43 707 A 1

● 5. 80 030 021/875

21/100

BEST AVAILABLE COPY

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
 VON KREISLER KELLER SELTING WERNER 2943707

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreiser † 1973
 Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln
 Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden
 Dr. J. F. Fues, Köln
 Dipl.-Chem. Alek von Kreiser, Köln
 Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln
 Dipl.-Ing. G. Selting, Köln
 Dr. H.-K. Werner, Köln

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF
 D-5000 KÖLN 1, 29. Okt. 1979
 Ke/Ax

C E L A N E S E C O R P O R A T I O N ,
1211 Avenue of the Americas, New York, N.Y. (U.S.A.)

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators der Formel

$\text{Mo}_{12}\text{Co}_{1-7}\text{Fe}_{1-6}\text{Ni}_{1-6}\text{Bi}_{0,3-3}\text{L}_{0,55-2}\text{M}_{0,3-0,6}\text{O}_x$,
 worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O für die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff stehen, L für Kalium und/oder Rubidium steht, M wenigstens ein Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan, Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl von Sauerstoffatomen ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen, dadurch gekennzeichnet, daß man

nachträglich
 geändert

- a) Verbindungen von Mo, Co, Ni, Bi, L und M, die wenigstens teilweise wasserlöslich sind, in einem wäßrigen Medium mischt und aufschlämmt,
 b) die Aufschlämzung des Gemisches auf einen End-pH-wert im Bereich zwischen etwa 1 und 5 einstellt,
 c) die wäßrige Aufschlämzung durch Entfernung von

030021/0675 ORIGINAL INSPECTED

Wasser unter Bildung eines Katalysatorcopräzipitats einengt,

- d) das Katalysatorcopräzipitat auf eine Temperatur im Bereich zwischen etwa 200° und 250°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhitzt und
 - e) die Katalysatormasse bei einer Temperatur zwischen etwa 400° und 600°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff calciniert.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator nominell der Bruttoformel

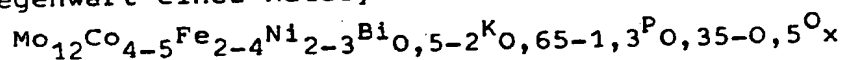
$$\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4-5}\text{Fe}_{2-4}\text{Ni}_{2-3}\text{Bi}_{0,5-2}\text{K}_{0,6-1,4}\text{P}_{0,35-0,5}\text{O}_x$$
 entspricht.
 - 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufschlammung in der Stufe (b) auf einen End-pH-Wert im Bereich zwischen etwa 1,8 und 3,6 einstellt.
 - 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Katalysatorcopräzipitat in der Stufe (d) etwa 1 bis 24 Stunden in Gegenwart von Luft erhitzt.
 - 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciniere der Katalysatormasse in der Stufe (e) etwa 4 bis 20 Stunden in Gegenwart von Luft durchführt.
 - 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein als Bindemittel oder Träger dienendes Material in den Katalysator einarbeitet.
 - 7) Verfahren zur Oxydation von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden olefinisch ungesättigten Aldehyden, dadurch gekennzeichnet, daß man den olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoff in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Oxidationskatalysators umsetzt, der die Formel

$$\text{Mo}_{12}\text{Co}_{1-7}\text{Fe}_{1-6}\text{Ni}_{1-6}\text{Bi}_{0,3-3}\text{L}_{0,55-2}\text{M}_{0,3-0,6}\text{O}_x$$

030021/0675

hat, in der Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O für die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff stehen, L für Kalium und/oder Rubidium steht, M wenigstens ein Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan, Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl der Sauerstoffatome ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen.

- 8) Verfahren zur Herstellung von Acrolein oder Methacrolein, dadurch gekennzeichnet, daß man Propylen oder Isobutylen in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen etwa 200° und 525°C in Gegenwart eines Katalysators der Formel



umsetzt, worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi, K, P und O für die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut, Kalium, Phosphor bzw. Sauerstoff stehen und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl von Sauerstoffatomen ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Isobutylen in Form von tert.-Butanol oder Alkyl-tert.-butyläther in die Dampfphasenreaktionszone einführt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als molekularen Sauerstoff Luft verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als molekularen Sauerstoff einen mit Wasserdampf, Stickstoff und/oder Kohlendioxid verdünnten Luftstrom verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den molekularen Sauerstoff in einem molaren Verhältnis zwischen etwa 1,0 und 7 Mol pro Mol Propylen

oder Isobutylen zuführt.

13. Verfahren nach Anspruch 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur in der Dampfphasenreaktionszone im Bereich zwischen etwa 300° und 500°C hält.
14. Verfahren nach Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Kontaktzeit zwischen Propylen oder Isobutylen und molekularem Sauerstoff in der Dampfphasenreaktionszone im Bereich zwischen etwa 0,1 und 40 Sekunden arbeitet.
15. Verfahren nach Anspruch 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man so arbeitet, daß der Umsatz von Propylen oder Isobutylen im geraden Durchgang oder bei einmaligem Durchgang wenigstens 95% beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man so arbeitet, daß der Wirkungsgrad der Umwandlung von Propylen oder Isobutylen in Acrolein bzw. Methacrolein im geraden Durchgang wenigstens 70% beträgt.
17. Verfahren nach Anspruch 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man so arbeitet, daß die Ausbeute an Acrolein/Acrylsäure oder Methacrolein/Methacrylsäure im geraden Durchgang wenigstens 70% bei einer Raumzeitausbeute von wenigstens 225 g pro Liter pro Stunde beträgt.

Oxidationskatalysator, seine Herstellung und Ver-
wendung (II)

Für die katalytische Dampfphasenoxidation von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zur Herstellung der entsprechenden ungesättigten Aldehyde wurden verschiedene Oxidationskatalysatoren mit dem Ziel vorgeschlagen, die Selektivität für die gewünschte ungesättigte Verbindung zu steigern, ohne den Umsatz des als Ausgangsmaterial eingesetzten Olefins zu senken. Zu den bekannten Oxidationskatalysatoren gehören beispielsweise Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Wismutmolybdat oder Wismutphosphomolybdat, Kobaltmolybdat, Antimonoxid, Wismutoxid und Vanadiumoxid.

Die US-PS 3 454 630 beschreibt ein Verfahren zur Umwandlung von Propylen und Isobutylen in die entsprechenden ungesättigten Aldehyde und Carbonsäuren in Gegenwart eines Katalysators aus den Elementen Ni, Co, Fe, Bi, P, Mo, O. Gemäß dieser US-Patentschrift wird Propylen zu Acrolein in einer maximalen Ausbeute von 71% bei geradem, einmaligem Durchgang oxidiert. Gemäß der CA-PS 781 513 wird Acrolein aus Propylen in Gegenwart eines Ni, Co, Fe, As, Mo, O-Katalysators in einer maximalen Ausbeute von 75,5% bei geradem Durchgang erhalten.

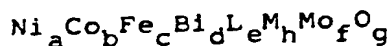
Die US-PS 3 778 386 beschreibt ein Dampfphasenoxidationsverfahren, bei dem Propylen in Acrolein in einer Ausbeute bis zu 88% bei geradem Durchgang umgewandelt werden kann.

Ausbeute bei geradem Durchgang = $\frac{\text{Mol Acrolein}}{\text{Mol eingesetztes Propylen}} \times 100$

030021/0678

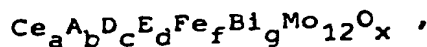
ORIGINAL INSPECTED

Der gemäß dieser US-Patentschrift verwendete Katalysator enthält die folgenden Elemente auf einem geeigneten Träger oder Bindemittel:



- 5 Hierin stehen Ni, Co, Fe, Bi, Mo und O für die Elemente Nickel, Kobalt, Eisen, Wismut, Molybdän bzw. Sauerstoff, L für Phosphor, Arsen oder Bor einschließlich ihrer Gemische und M für Kalium, Rubidium oder Cäsium einschließlich ihrer Gemische; a und b stehen für
10 O bis 15, wobei die Summe von a + b 2 bis 15 beträgt, c für 0,5 bis 7, d für 0,1 bis 4, e für 0 bis 4, f für 12, g für 35 bis 85 und h für 0,01 bis 0,5.

- Die US-PS 4 001 317 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden und Säuren aus
15 Propylen oder Isobutylen durch Dampfphasenoxidation von Propylen oder Isobutylen mit molekularem Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 200° bis 600°C in Gegenwart eines Katalysators der Formel



- 20 in der A für ein Alkalimetall, Tl oder deren Gemische, D für Ni, Co, Mg, Zn, Cd, Ca, Sr oder deren Gemische, E für P, As, B, S, Al oder deren Gemische steht, a größer als 0, aber kleiner als 5 ist, b und d für 0 bis 4, c, f und g für 0,1 bis 12 stehen und x die Zahl der
25 Sauerstoffatome ist, die erforderlich sind, um den Valenzerfordernissen der anderen vorhandenen Elemente zu genügen.

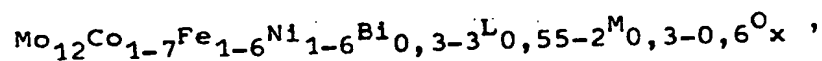
- Bei den vorstehend genannten bekannten Verfahren ist festzustellen, daß bei der katalytischen Oxidation
30 von Propylen oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein in der Dampfphase wesentliche Mengen von Nebenprodukten, beispielsweise Kohlenoxid, Kohlendioxid, gesättigte Aldehyde (beispielsweise Formaldehyd

und Acetaldehyd) und Säuren (beispielsweise Essigsäure und Acrylsäure), gebildet werden. Ferner zeigen Katalysatoren, die annehmbare Umsätze, Ausbeuten und Selektivität bei der Dampfphasenoxidation von Propylen oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein fördern und begünstigen, häufig eine kurze Lebensdauer.

Die Erfindung stellt sich demgemäß die Aufgabe,

- a) ein verbessertes Verfahren zur Umwandlung von Olefinen in die entsprechenden ungesättigten Aldehydderivate mit hohem Umsatz bei geradem oder einmaligem Durchgang,
- b) einen verbesserten Oxidationskatalysator für die Umwandlung von Propylen oder Isobutylen in Acrolein oder Methacrolein mit einem Olefinumsatz von wenigstens 95% bei geradem Durchgang und einem Wirkungsgrad der Bildung des ungesättigten Aldehydprodukts von wenigstens 70% und
- c) ein Verfahren zur Herstellung eines Mo-Co-Fe-Ni-Bi-K-P-O-Oxidationskatalysators, der eine verlängerte katalytische Aktivität bei Verfahren zur Oxidation von Olefinen in der Dampfphase aufweist, verfügbar zu machen.

Eine oder mehrere Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators der Formel

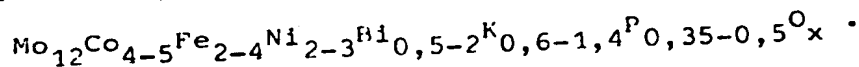


worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O für die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff stehen, L für Kalium und/oder Rubidium und M für wenigstens ein Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan, Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe steht und x eine zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl von Sauer-

stoffatomen ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Verbindungen von Mo, Co, Ni, ^RPi, L und M, die wenigstens teilweise wasserlöslich sind, in einem wäßrigen Medium mischt und aufschlämmt.
- b) die wäßrige Aufschlämmlung des Gemisches auf einen End-pH-Wert im Bereich zwischen etwa 1 und 5 einstellt,
- c) die wäßrige Aufschlämmlung des Gemisches durch Entfernen von Wasser einengt und hierbei ein Katalysator-Copräzipitat bildet,
- d) das Katalysator-Copräzipitat auf eine Temperatur im Bereich zwischen etwa 200° und 250°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhitzt und
- e) die Katalysatormasse bei einer Temperatur zwischen etwa 400° und 600°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff calciniert.

Insbesondere wurde gefunden, daß eine außergewöhnliche katalytische Reaktionsfähigkeit und Selektivität für die Dampfphasenoxidation von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden olefinisch ungesättigten Aldehyden mit einem bevorzugten Typ der Katalysatormasse erreicht wird, die der folgenden Formel entspricht:



Wichtige Vorteile werden im Rahmen der Erfindung erzielt, wenn in Übereinstimmung mit der vorstehenden Formel Kalium und Phosphor in bestimmten Mengenverhältnissen in die Oxidationskatalysatormasse eingearbeitet werden. Bei Verfahren zur Oxidation von Olefinen in der Dampfphase weist dieser bevorzugte Typ des Oxidationskatalysators eine hohe Aktivität und gleichzeitigen Anstieg

030021/0675

ORIGINAL INSPECTED

der schwierig zu beherrschenden Reaktionsexothermie auf.

Der bevorzugte Typ des Oxidationskatalysators gemäß der Erfindung ist außergewöhnlich wirksam und ergibt einen dicht bei 100% liegenden Umsatz von Olefinen, beispielsweise Propylen und Isobutylen, zu Oxidationsprodukten. Ferner ist dieser bevorzugte Typ des Oxidationskatalysators gemäß der Erfindung äußerst selektiv bei der Umwandlung von Olefinen wie Propylen und Isobutylen zu den entsprechenden Aldehyden, beispielsweise Acrolein und Methacrolein. Bemerkenswert als besonders wichtige Eigenschaft der bevorzugten Oxidationskatalysatormasse ist die Fähigkeit, eine Olefinoxidationsreaktion in der Dampfphase über eine lange Katalysatorlebensdauer im wesentlichen ohne Abfall der katalytischen Reaktionsfähigkeit und Selektivität zu katalysieren.

Herstellung des Katalysators

Wie bereits erwähnt, weist der Oxidationskatalysator gemäß der Erfindung eine hervorragende Kombination von Eigenschaften auf, die durch ein neues Herstellungsverfahren erreicht wird, bei dem eine physikalische und chemische Wechselwirkung spezieller Komponenten in eng spezifischen Mengenanteilen bewirkt und eine komplexe chemische Zusammensetzung von einmaliger Struktur gebildet wird.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung zur Herstellung der Katalysatoren werden Verbindungen von Mo, Co, Ni, Bi, L und M in einem wäßrigen Medium gemischt und aufgeschlämmt. Normalerweise werden vorzugsweise Verbindungen, die wasserlöslich oder wenigstens teilweise wasserlöslich sind, nacheinander zugesetzt, um die Ausbildung der endgültigen kristallinen Katalysatorstruktur zu erleichtern. Bei einer typischen Herstellung wird verdünnte Phosphorsäure einer wäßrigen Lösung einer

030021/0678

Molybdatverbindung, beispielsweise Ammoniummolybdat, zugesetzt. Wenn die physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Katalysators durch Zusatz eines Bindemittels wie Siliciumdioxid, beispielsweise der Produkte der Handelsbezeichnung "Cab-O-Sil" oder "Aerosil", oder Kieselöl verbessert werden sollen, wird in dieser Phase des Verfahrens eine geeignete Menge in das wässrige Medium eingerührt.

Dann werden die berechneten Mengen der Verbindungen von Kobalt, Nickel, Eisen und Wismut nacheinander dem Katalysatorbildungsmedium vorzugsweise in Form von Nitratsalzen zugesetzt. Die Zugabe wird erleichtert, wenn jede der Nitratverbindungen vor dem aufeinanderfolgenden Zusatz zum Katalysatorbildungsmedium in Wasser gelöst wird. Es ist vorteilhaft, das Wismutsalz vor der Zugabe zum Katalysatorbildungsmedium in verdünnter Salpetersäurelösung zu lösen. Es ist zu bemerken, daß bei dem hier beschriebenen Verfahren der Zugabe der Katalysatorkomponenten gewöhnlich die Bildung einer unlöslichen Fällung beobachtet wird, wenn das Eisennitrat dem Katalysatorbildungsmedium zugesetzt wird.

Die aufeinanderfolgende Zugabe der Katalysatorkomponenten wird mit dem Zusatz einer wasserlöslichen Verbindung von Kalium, beispielsweise Kaliumnitrat oder Kaliumhydroxid, fortgesetzt. Wie durch die Beispiele 6, 9 und 13 veranschaulicht, ist festzustellen, daß die Kaliumkomponente auch in der frühen Phase der Katalysatorherstellung zusammen mit der Phosphorkomponente (oder deren Äquivalent) zugesetzt werden kann.

Nach Beendigung der aufeinanderfolgenden Zugabe der Katalysatorkomponenten ist es wesentlich, daß der pH-Wert des erhaltenen Katalysatorbildungsmediums im Bereich zwischen etwa 1 und 5, vorzugsweise im Bereich

030021/0675

zwischen etwa 1,8 und 3,6 liegt. Dieser pH-Wert kann durch Zugabe einer Säure oder Base nach Bedarf, beispielsweise durch Zusatz von Salpetersäure oder Ammoniumhydroxid, eingestellt werden.

- 5 Das in dieser Weise erhaltene Katalysatorbildungsmedium wird beispielsweise durch Sprühtrocknen oder mit Hilfe eines Rotationsvakuumverdampfers zur Trockene eingedampft. Die Feststoffe der Katalysatorvorstufe werden isoliert und dann einer Wärmebehandlung bei
10 einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 200° und 250°C an der Luft unterworfen, um eine Vorcalcinierung der Katalysatorvorproduktmasse zu bewirken. Die Dauer der Wärmebehandlung liegt im Durchschnitt im Bereich zwischen etwa 1 und 24 Stunden.
- 15 Die endgültige Form der Katalysatormasse gemäß der Erfindung wird durch Calcinieren des Katalysator-Vorstufengemisches bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 400° und 600°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhalten. Die Calcinierung wird vorzugs-
20 weise während einer Zeit, die genügt, um die Katalysatormasse in ihrem höchsten Oxidationszustand zu stabilisieren, beispielsweise während einer Calcinierungszeit zwischen etwa 4 und 20 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von etwa 450° bis 550°C durchgeführt.
- 25 Die Aktivität dieser Katalysatoren ist eine komplexe Funktion des Calcinierungsprozesses, des End-pH-Werts der Aufschlämmung und der Kaliumkonzentration. Eine Calcinierung am unteren Ende des Temperaturbereichs führt zu einem aktiveren Katalysator, der beispiels-
30 weise für die Verwendung mit Propylen geeigneter wäre, während die Calcinierung am oberen Ende des Temperaturbereichs zu einem weniger aktiven Katalysator führt, der für die Verwendung mit Isobutylen geeigneter ist. Die Aktivität fällt mit steigendem Kaliumgehalt. Ein

Ein End-pH-Wert der Aufschlammung am unteren Ende des gewünschten Bereichs ergibt einen Katalysator, der aktiver ist als ein Katalysator, der aus einer endgültigen Aufschlammung mit einem pH-Wert in der Mitte des Bereichs oder darüber hergestellt wird.

Es wird angenommen, daß der Oxidationskatalysator gemäß der Erfindung eine komplexe Molybdatphase aufweist, die Ni, Fe, K und P enthält und in die sehr kleine Kristallite verschiedener Phasen von Bi_2O_3 , Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_{20}\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ und CoMoO_4 eingebettet sind. Außerhalb des Rahmens der Erfindung fallende Katalysatoren, die übermäßig hohe Kaliumkonzentrationen enthielten oder in denen das Kalium beispielsweise durch Mg, Ba oder Cs ersetzt war, zeigten gewöhnlich keine identifizierbaren Kristallite dieser Bi enthaltenden Phasen, sondern zeigten stattdessen häufig Anzeichen von $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$.

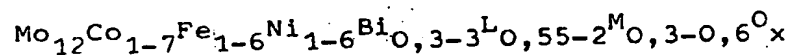
Die komplexe Molybdatphase bzw. die komplexen Molybdatphasen sind in genügendem Maße ungeordnet, um ein sehr schlechtes PXRD-Bild zu ergeben, das dem der verschiedenen Modifikationen von CoMoO_4 ähnlich zu sein scheint.

Katalysatoren, deren Zusammensetzung innerhalb des gewünschten Bereichs liegt, die jedoch aus einer Aufschlammung mit einem End-pH-Wert außerhalb des erfindungsgemäß geforderten Bereichs hergestellt worden sind, weisen ein PXRD-Bild auf, das von dem von Katalysatoren, die aus Aufschlämmungen mit der richtigen Zusammensetzung und dem richtigen End-pH-Wert hergestellt worden sind, verschieden ist. Der am leichtesten feststellbare Unterschied ist eine übermäßig hohe Konzentration von MoO_3 bei Katalysatoren außerhalb des pH-Bereichs unterhalb der unteren Grenze. Katalysatoren außerhalb des pH-Bereichs oberhalb der oberen Grenze zeigen einen starken Anstieg der Intensität der auf CoMoO_4 zurückzuführenden stärksten Reflexion und eine leichte Ver-

- schiebung dieser Linie zu höheren Zwanzigerwerten. Das Fourier-Transform-Infrarotspektrum dieser Katalysatoren zeigt ferner bedeutende Veränderungen im Molybdatbereich gegenüber Katalysatoren aus Aufschlämmungen mit dem richtigen End-pH-Wert. Es wird angenommen, daß diese Veränderungen mit Veränderungen in der vorstehend genannten komplexen Molybdatphase (oder in den Molybdatphasen), die Fe, Ni, K und P enthalten, im Zusammenhang steht.
- 10 Die physikalische Form der endgültigen Katalysatormasse kann nach Belieben variiert werden, beispielsweise von rohem Granulat über Pellets zu Extrudat, oder sie kann auf die Oberfläche von geeigneten inerten Kugeln oder Sphäroiden aufgebracht werden. Diese Kugeln oder
- 15 Sphäroide haben am zweckmäßigsten eine raue Oberflächenstruktur und bestehen aus Siliciumcarbid, Siliciumdioxid u.dgl.

Oxidation von Olefinen

- Ein oder mehrere weitere Ziele und Vorteile der Erfindung werden durch Oxidation von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden olefinisch ungesättigten Aldehyden nach einem Verfahren erreicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoff in der Dampfphase mit
- 25 molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Oxidationskatalysators umsetzt, der die Formel



- hat, worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O jeweils die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff sind, L für Kalium und/oder Rubidium steht, M wenigstens ein Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan, Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe ist und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl der Sauerstoffatome ist, die ausreicht, um den Wertigkeits-
- 30

030021/0675

erfordernissen der anderen Elemente zu genügen.

5 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Erfindung ein Verfahren, bei dem der molekulare Sauerstoff in einem Luftstrom, der mit Wasserdampf, Stickstoff und/oder Kohlendioxid verdünnt ist, enthalten ist.

10 Der hier gebrauchte Ausdruck "olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe" umfaßt Alkene, die 3 bis etwa 5 C-Atome enthalten, als bevorzugte Klasse von Ausgangsmaterialien. Natürlich können auch organische Derivate, beispielsweise tert.-Butanol oder Alkyl-tert.-butyläther (z.B. C₁-C₄-Alkyl, beispielsweise Methyl), die während des Oxidationsprozesses in situ in olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z.B. Isobutylen) umgewandelt werden, beim Oxidationsverfahren in der Dampfphase verwendet werden.

15 Das Oxidationsverfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung der neuen Katalysatoren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Der Katalysator kann in verschiedenen Formen, beispielsweise als Festbett oder Wirbelschicht, eingesetzt werden. 20 Teile der Reaktionsteilnehmer, die nicht umgesetzt werden, können gegebenenfalls im Kreislauf geführt werden.

25 Die angewendeten Temperaturen sollten im allgemeinen im Bereich zwischen etwa 200° und 525°C liegen, jedoch hängt die in einem bestimmten Fall angewendete genaue Temperatur weitgehend von der gewünschten Produktverteilung ab. Wenn beispielsweise ein sauerstoffhaltiges Produkt, das weitgehend aus ungesättigtem Aldehyd mit 30 geringer Bildung oder ohne Bildung von ungesättigter Säure besteht, hergestellt werden soll, werden Temperaturen im Bereich zwischen etwa 300° und 400°C bevorzugt. Wenn jedoch ein Produkt, das einen geringeren

030021/0675

Anteil an ungesättigter Säure neben den größeren Anteilen von ungesättigtem Aldehyd enthält, hergestellt werden soll, werden vorzugsweise höhere Temperaturen im Bereich von 400° bis 525°C angewendet. Die Herstellung von Gemischen von ungesättigten Aldehyden und Säuren ist im allgemeinen besonders vorteilhaft, wenn das Produkt in einer zweiten Stufe zur Herstellung von ungesättigten Säuren als endgültiges Endprodukt weiter oxidiert werden soll. Beispielsweise kann ein zweistufiges Verfahren zur Umwandlung von Propylen in Acrylsäure angewendet werden.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann bei vermindertem Druck, Normaldruck oder Überdruck durchgeführt werden, jedoch sollte der Druck zur Erzielung bester Ergebnisse zwischen etwa 0,5 und 3 bar liegen, obwohl Drücke bis zu 10 bar geeignet sind. Die Kontaktzeit für die Reaktionsteilnehmer mit dem Katalysator unter den Reaktionsbedingungen sollte im allgemeinen zwischen 0,1 und 40 Sekunden liegen, liegt jedoch vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,5 und 5 Sekunden. Es wurde gefunden, daß bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Druck die Menge der gebildeten ungesättigten Säure nicht nur von der Temperatur abhängt, sondern mit zunehmender Kontaktzeit steigt. Wenn somit nur eine geringe Menge der ungesättigten Säure oder keine ungesättigte Säure gebildet werden soll, liegt die Kontaktzeit im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Sekunden und, wenn ein Produkt gebildet werden soll, das einen geringen Anteil ungesättigter Säure neben dem ungesättigten Aldehyd enthält, gewöhnlich zwischen etwa 4 und 15 Sekunden. Der hier gebrauchte Ausdruck "Kontaktzeit" bedeutet die auf 25°C und Normaldruck korrigierte Kontaktzeit. Die Kontaktzeit wird berechnet durch Dividieren des Volumens des Katalysatorbetts (einschließlich der Zwischenräume) durch das pro Zeiteinheit

030021/0675

durchfließende Volumen der Reaktionsteilnehmer bei Normalbedingungen, d.h. normaler Temperatur und Normaldruck.

- 5 Als Quelle des Sauerstoffs, der als Reaktionsteilnehmer
heim Verfahren notwendig ist, eignen sich konzentrierter
molekularer Sauerstoff oder verdünnte sauerstoffhaltige
Gase, in denen der molekulare Sauerstoff in unterschied-
lichen Mengen mit einem inerten Verdünnungsmittel, bei-
spielsweise Stickstoff, Argon oder Kohlenoxiden, ge-
10 mischt ist. Vorzugsweise wird Luft als Sauerstoffquelle
verwendet. Der olefinisch ungesättigte Kohlenwasser-
stoff und/oder das sauerstoffhaltige Gas können getrennt
in die Reaktionszone an einer oder mehreren Stellen
über die Länge der Reaktionszone eingeführt oder vor dem
15 Eintritt in die Reaktionszone vorgemischt werden. Der
Kontakt des Olefins mit dem sauerstoffhaltigen Einsatz
vor dem Eintritt in die Reaktionszone wird jedoch
minimal gehalten, um beispielsweise unerwünschte Kompo-
nenten daraus zu entfernen.
- 20 Bei der Durchführung der Oxidationsreaktion sollte das
gasförmige Ausgangsgemisch im allgemeinen etwa 1,0 bis
7,0 Mol Sauerstoff pro Mol des olefinisch ungesättigten
Kohlenwasserstoffs enthalten, wobei ein Bereich zwi-
schen etwa 2,0 und 5 Mol pro Mol bevorzugt wird. Obwohl
25 nicht erforderlich, ist auch Wasser in Form von Wasser-
dampf zweckmäßig im gasförmigen Ausgangsgemisch in
Mengen von 0,5 bis 15, vorzugsweise 2,0 bis 15 Mol pro
Mol des ungesättigten Kohlenwasserstoffs vorhanden.
- 30 Außer Wasserdampf können verdünnungsmittel, die unter
den Reaktionsbedingungen gasförmig und verhältnismäßig
inert sind, in das System eingeführt werden. Beispiele
geeigneter Verdünnungsmittel sind Kohlendioxid, Stick-
stoff und Rauchgas sowie paraffinische Kohlenwasser-
stoffe, wie sie häufig in technisch verfügbarem Propylen

030021/0675

und Isobutylen (beispielsweise Gemischen von Propan und Propylen aus Krackanlagen) vorhanden sind.

5 Beim Verfahren gemäß der Erfindung zur Oxidation von Propylen oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein wird ein Umsatz von 95% des Einsatzstroms aus olefinisch ungesättigtem Kohlenwasserstoff im geraden Durchgang leicht erreicht. Ferner beträgt der Umwandlungswirkungsgrad (d.h. die Selektivität) von Propylen und Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein bei geradem oder einmaligem Durchgang wenigstens 70% unter den vorstehend beschriebenen Arbeitsbedingungen in der Dampfphase. Von Wichtigkeit für 10 eine zweistufige technische Arbeitsweise, bei der das Verfahren gemäß der Erfindung die erste Stufe darstellt, ist außerdem die Fähigkeit des Verfahrens gemäß der Erfindung, im geraden Durchgang eine Ausbeute von Acrolein/Acrylsäure oder Methacrolein/Methacrylsäure von wenigstens 70% bei einer Raumzeitausbeute von wenigstens 225 g pro Liter/Stunde zu liefern. 20

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die Reaktionsteilnehmer und anderen speziellen Bestandteile des Reaktionsgemisches sind als typisch anzusehen.

25

Beispiel 1

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,425}\text{O}_x/\text{SiO}_2$
als selektiver Oxidationskatalysator

30

88,3 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 200 ml doppelt destilliertem Wasser gelöst. Zur Lösung wurden 2,04 g $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ gegeben. Das erhaltene Gemisch hatte einen pH-Wert von 5,6. Als nächste Stufe wurden 55,4 g 40%iges SiO_2 "Nalco Typ 2327" (Teilchengröße $20 \mu\text{m}$, $150 \text{ m}^2/\text{g}$,

weniger als 0,1% Na_2O) zugesetzt. Dieser Aufschlammung wurde eine Lösung von 54,6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 30,3 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml doppelt destilliertem Wasser zugesetzt. Die hierbei erhaltene Aufschlammung hatte einen pH-Wert von 2 bis 2,5.

Die Aufschlammung wurde mit einer Lösung von 50,5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml doppelt destilliertem Wasser versetzt. Die hierbei erhaltene dicke gelbe Aufschlammung hatte einen pH-Wert von etwa 1. Dann wurden eine Lösung von 20,21 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 40 ml 10%iger HNO_3 und anschließend 3,0 g KNO_3 in 25 ml doppelt destilliertem Wasser zugesetzt. Während die erhaltene Aufschlammung schnell gerührt wurde, wurde der pH-Wert mit 20%iger Lösung von NH_4OH auf 3 bis 3,5 eingestellt. (die Farbe der Aufschlammung ging von hellgelb zu braungelb über).

Die Aufschlammung wurde 5 Minuten kräftig durchgemischt und dann im Rotationsverdampfer 16 Stunden bei 120°C unter einem Druck von 0,5 bar eingeengt. Das Copräzipitat, d.h. das Gemisch der Feststoffe des Katalysatorvorprodukts, wurde 2 Stunden bei 225°C denitriert und dann 4 Stunden bei 540°C calciniert. Die hierbei erhaltene Katalysatormasse wurde zerkleinert und gesiebt, wobei die Katalysatorteilchen einer Größe von 0,59 bis 0,84 mm gewonnen wurden.

Etwa 6 cm^3 der Katalysatormasse wurden mit 9 cm^3 geschmolzenem Quarz einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm gemischt. Das Gemisch wurde in ein Reaktorrohr von 8,56 mm Innendurchmesser gefüllt. Ein Gasgemisch aus Isobutylen, Wasserdampf und Luft wurde unter den nachstehend genannten Reaktionsbedingungen durch das Reaktorrohr geleitet.

Es wurde festgestellt, daß die Eigenschaften der endgültigen Katalysatormasse durch die jeweilige Reihen-

030021/0675

folge der Zugabe der Katalysatorkomponenten zum Katalysatorbildungsmedium beeinflusst werden.

Als besonders bevorzugt für die Herstellung des Katalysators erweist sich die folgende Reihenfolge der Zugabe:

- 5 1) Kombination der Molybdänverbindung mit der Phosphorverbindung (oder einem äquivalenten Element) und gegebenenfalls einem Teil oder der Gesamtmenge der Kaliumverbindung; 2) Zugabe des Bindemittels oder Trägermaterials, 3) Zugabe der Kobalt- und Nickelverbindungen; 10 4) Zusatz der Eisenverbindung und dann der Wismutverbindung und 5) anschließende Zugabe der Kaliumverbindung (oder eines äquivalenten Elements), wenn diese vorher noch nicht zugesetzt wurde, und Einstellung des pH-Werts auf 1 bis 5.

- 15 Wenn das Element M des Katalysators Phosphor ist, ist es wesentlich, daß der pH-Wert genau im Bereich von 1 bis 5 gehalten wird. Wenn das Element M Germanium oder ein anderes Äquivalent von Phosphor ist, ist ein etwas 20 weiterer pH-Bereich zwischen etwa 1 und 6 während der Katalysatorherstellung ohne ernste nachteilige Wirkung auf die endgültigen Eigenschaften der Katalysatormasse in Bezug auf Selektivität bei der Oxidation zulässig.

- Als alternative Reihenfolge der Zugabe der Komponenten bei der Katalysatorherstellung kann eine Lösung, die 25 Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Wismut- und Kaliumverbindungen (oder Verbindungen von äquivalenten Elementen) enthält, einer Lösung, die Molybdän und Phosphor (oder ein äquivalentes Element) enthält, zugesetzt werden. Aus Gründen, die noch nicht völlig geklärt sind, wird ein Katalysator mit einer weniger erwünschten Kombination von 30 Eigenschaften erhalten, wenn die Lösung der Molybdän- und Phosphorverbindungen der Lösung von Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Wismut- und Kaliumverbindungen zugesetzt wird und nicht umgekehrt.

Tabelle I

40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{M}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,425}\text{O}_x$ / 16% SiO_2) +
60% SiO_2

5	Einsatz, Mol-%			
	$\text{iC}_4=$	3,0	3,0	3,0
	Wasserdampf	37,0	37,0	37,0
	Temperatur, °C, Bad	382	383	383
	Spitze	435	435	435
10	Kontaktzeit, Sekunden	0,75	0,75	0,75
	Umsatz von $\text{iC}_4=$, %	98,1	98,2	98,0
	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	72,9	73,9	72,9
	Methacrolein + Methacrylsäure			
	Ausbeute, %	72,2	73,6	72,6
	Raumzeitausbeute, g/l·Std.	358	358	368

Beispiel 2

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,25}\text{O}_x$
als Oxidationskatalysator

Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß eine geringere Menge der Phosphor enthaltenden Verbindung verwendet und Siliciumcarbid als inertes Streckmittel eingearbeitet wurde.

Der Phosphorgehalt dieses Katalysators lag außerhalb des für den Katalysator erfindungsgemäß vorgeschriebenen Bereichs ($\text{P}_{0,3-0,6}$). Weniger erwünschte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen in Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

Tabelle 11

40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,25}\text{O}_x/16\% \text{SiO}_2$) +
60% SiC

5	Einsatz,	$\text{iC}_4=$	3,0 Mol.-%
		Wasserdampf	38,1 "
	Temperatur, Bad		345°C
		Spitze	393°C
	Kontaktzeit		0,8 Sekunden
	Umsatz von $\text{iC}_4=$		93%
10	Wirkungsgrad zu Methacrolein		67%
	Methacrolein + Methacrylsäure		
	Ausbeute		64%
	Raumzeitausbeute		316 g/l.Std.

Beispiel 3

15 Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,4}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$
als Oxidationskatalysator

Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß eine größere Menge der Phosphor enthaltenden Verbindung verwendet wurde. Der Phosphorgehalt dieses Katalysators lag außerhalb des für den Katalysator erfindungsgemäß vorgeschriebenen Bereichs ($\text{P}_{0,3-0,6}$). Weniger erwünschte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen in Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

030021/0675

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle III

40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,4}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$ / 16% SiO_2) +
60% SiO_2

Einsatz, Mol.-%				
5	$i\text{C}_4=$	4,3	4,3	4,4
	Wasserdampf	34,9	34,9	34,9
	Temperatur, °C, Bad	372	366	367
	Spitze	392	376	384
	Kontaktzeit, Sekunden	1,7	1,8	1,7
10	Umsatz von $i\text{C}_4=$, %	96	90	90
	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	65	69	66
	Methacrolein + Methacrylsäure			
	Ausbeute, %	64	63	61
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	205	220	217

Beispiel 4

15 Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,75}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$ als
Oxidationskatalysator

20 Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß größere Mengen von Kalium- und Phosphorverbindungen verwendet wurden.

25 Der Kaliumgehalt dieses Katalysators lag ungefähr an der oberen Grenze des für den Katalysator erfindungsgemäß vorgeschriebenen Bereichs ($\text{K}_{0,5-2}$), und der Phosphorgehalt lag außerhalb des erfindungsgemäß für den Katalysator vorgeschriebenen Bereichs ($\text{P}_{0,3-0,6}$). Verhältnismäßig schlechte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser nicht in den Rahmen der Erfindung fallende Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen zu Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

30

Tabelle IV

40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,75}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$ / 16% SiO_2) +
60% SiO_2

	Einsatz, Mol.-%		
5	$i\text{C}_4=$	4,3	4,3
	Wasserdampf	34,5	34,5
	Temperatur, °C, Bad	420	425
	Spitze	434	440
	Kontaktzeit, Sekunden	1,6	1,6
10	Umsatz von $i\text{C}_4=$, %	82	82
	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	59	58
	Methacrolein + Methacrylsäure		
	Ausbeute, %	49	49
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	168	168

Beispiel 5

15 Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,8}\text{P}_{0,4}\text{O}_x$ als
Oxidationskatalysator

20 Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 79,2 g
(NH_4)₆ $\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1,75 g 86,1%ige H_3PO_4 in 200 ml
Wasser gelöst, dem 56 g 40%iges SiO_2 "Nalco Typ 2327"
zugesetzt wurden. Anschließend wurden die folgenden
Verbindungen in der genannten Reihenfolge zugesetzt:

- a) 49,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
in 100 ml Wasser;
- 25 b) 45,3 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 3,02 g KNO_3 in 100 ml
Wasser;
- c) 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser und 2 ml
konzentrierter HNO_3 .

30 Die endgültige Aufschlammung hatte einen pH-Wert von
weniger als 1. Die Isolierung des festen Katalysator-
vorprodukts und das anschließende Calcinieren und Mahlen

zur Bildung der endgültigen Katalysatormasse erfolgten auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise.

Da das Katalysatorbildungsmedium einen End-pH-Wert von weniger als 1 hatte, wurden die Eigenschaften der endgültigen Katalysatormasse nachteilig beeinflusst. Weniger erwünschte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen in Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

Tabelle V

10	40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,8}\text{P}_{0,4}\text{O}_x$ / 16% SiO_2) + 60% SiO_2		
	Einsatz, Mol.-%		
	$\text{iC}_4 =$	3,0	3,0
	Wasserdampf	36,9	36,9
15	Temperatur, °C, Bad	337	340
	Spitze	378	388
	Kontaktzeit, Sekunden	1,2	1,2
	Umsatz von $\text{iC}_4 =$, %	98	99
	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	62	59
20	Methacrolein + Methacrylsäure		
	Ausbeute, %	62	60
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	207	213

Beispiel 6

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_x$ als Oxidationskatalysator

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser gelöst. Der Lösung wurde eine Lösung von 2,36 g KMnO_4 in 50 ml Wasser und anschließend eine Lösung von 49,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser und 45,3 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser und anschließend 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml 10%iger HNO_3 , 1,13 g KNO_3 in

030021/0676

25 ml Wasser und dann 55 g 40%iges SiO_2 "Nalco Typ 2327" zugesetzt. Die Aufschlämmung wurde 2,5 Minuten gut durchgemischt und dann mit NH_4OH auf einen End-pH-Wert von 3 eingestellt.

- 5 Nach Abschluß des Trocknens, Denitrierens und Calcinerens wurde der Katalysator für die Oxidation von Isobutylen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI genannt.

Tabelle VI

10 40% ($84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_x / 16\% \text{SiO}_2$) +
60% SiO_2

	Einsatz, $iC_4 =$	3,5 Mol.-%
	Wasserdampf	37,1 "
15	Temperatur, Bad	354°C
	Spitze	409°C
	Kontaktzeit	0,78 Sekunden
	Umsatz von $iC_4 =$	96%
	Wirkungsgrad zu Methacrolein	70%
	Methacrolein + Methacrylsäure	
20	Ausbeute	69%
	Raumzeitausbeute	434 g/l.Std.

Beispiel 7

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_x$ als
Oxidationskatalysator

- 25 Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser und 50 ml 29%iger NH_3 -Lösung gelöst. Diesem Gemisch wurden 55 g 40%iges SiO_2 "Nalco Typ 2327" und 1,99 g Nb_2O_5 zugesetzt.
- 30 Standardlösungen von Co- und Ni-, Fe-, Bi und K-Verbindungen wurden in dieser Reihenfolge zugesetzt, worauf die Aufschlämmung mit NH_3 -Lösung auf einen End-pH-Wert von 3,0 bis 3,5 eingestellt wurde. Zur Herstellung der Katalysatormassen in der endgültigen Form wurden die

030021/0675

Aufschlämmungen auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise getrocknet, denitriert und calciniert.

Die Katalysatoren wurden für die Oxidation von Isobutylen verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehend genannt.

5

030021/0675

Tabelle VII

40% (84% Mo₁₂Co₄,₅Fe₃Ni₂,₅Bi₁K₀,₇Nb₀,₅O_x/16% SiC₂) + 60% SiO₂

Einsatz, Mol.-%	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
iC ₄ =	36,9	37,1	37,7	37,7	37,7	37,7
Wasserdampf	364	365	361	362	361	361
Temperatur, °C, Bad	395	395	393	391	392	391
Spitze						
Kontaktzeit, Sekunden	0,80	0,80	0,81	0,82	0,82	0,82
Umsatz von iC ₄ %, %	98	98	98	97	97	97
Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	70	71	70	70	71	72
Methacrolein + Methacrylsäure						
Ausbeute in %	70	69	70	70	70	71
Raumzeitausbeute, g/l.Std.	386	388	360	352	365	379

030021/0675

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 8

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_x$ als
Oxidationskatalysator

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden zu
5 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 150 ml Wasser und 150 ml
29%iger NH_3 -Lösung 10,25 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in 50 ml
Wasser gegeben. Hierbei wurde eine cremegelbe Suspen-
sion gebildet, der 55 g 40%iges SiO_2 "Nalco Typ 2327"
zugesetzt wurden. Als nächste Stufe wurden 49,0 g
10 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml
Wasser zugesetzt. Die hierbei gebildete lavendelfarbene
Suspension hatte einen pH-Wert von 8,0. Dieser Suspen-
sion wurden 45,2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser
zugesetzt. Die Suspension wurde lachsrosa und dann
15 orangebraun. Der gemessene pH-Wert der Suspension be-
trug 6,0. Anschließend wurden 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
und 2,64 g KNO_3 in 30 ml 10%iger HNO_3 zugesetzt. Der
End-pH-Wert wurde auf 5,0 bis 5,5 eingestellt, worauf
auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgemischt,
20 getrocknet, vorcalciniert und calciniert wurde. Der
Katalysator wurde auf Reaktionsfähigkeit bei der Oxida-
tion von Isobutylen bewertet. Die Ergebnisse sind in der
folgenden Tabelle genannt.

D30021/0675

Tabelle VIII

40% (24% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_4,5\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{,7}\text{Ce}_{,5}\text{O}_{,16}\text{SiO}_2$) + 60% SiO_2

Einsatz, Mol.-%	3,0	3,0	2,9	2,9	2,9	2,9
$i\text{C}_4 =$	36,3	36,5	37,3	37,3	37,2	36,9
Wasserdampf						
Temperatur, °C, Bad	343	343	345	345	347	347
Spitze	373	373	385	384	390	393
Kontaktzeit, Sekunden	1,2	1,2	0,82	0,82	0,81	0,81
Umsatz von $i\text{C}_4 =$, %	97	98	97	96	98	98
Wirkungsgrad von Methacrolein, %	70	69	72	73	71	70
Methacrolein + Methacrylsäure						
Aussteute in %	70	69	71	71	71	70
Raumzeitaussteute, g/l.Std.	230	232	343	338	344	349

030021/0675

COPY

2943707

Beispiel 9

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_x$ als
Oxidationskatalysator

1,95 g GeO_2 wurden in 100 ml Wasser, das 1,8 g 86,1%iges
KOH enthielt, teilweise gelöst. Dieses Gemisch wurde
zu 200 ml einer Lösung gegeben, die 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot$
4 H_2O enthielt. Eine klare gelbe Lösung mit einem
pH-Wert von 6,0 wurde gebildet. Dieser Lösung wurden
49,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in
100 ml Wasser zugesetzt. In der klaren dunklen Lösung
bildete sich nach 5 Minuten eine Fällung. Dieser Auf-
schlämmung wurden 45,3 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser
zugesetzt. Eine reichliche Menge einer gelben Fällung
wurde gebildet. Durch Zusatz von NH_4OH wurde der pH-
Wert auf 4,5 erhöht. Dann wurden 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
in 30 ml 10%iger HNO_3 und 55 g 40%iges SiO_2 "Malco
Typ 2327" zugesetzt. Der End-pH-Wert betrug 3,0. Durch
Mischen, Trocknen, Vorcalcinieren und Calcinieren auf
die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde eine end-
gültige Katalysatormasse erhalten, die auf Reaktions-
fähigkeit bei der Oxidation von Isobutylen bewertet
wurde.

Tabelle IX

40% ($\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_x$ / 16% SiO_2) +
60% SiO_2

25	Einsatz, Mol.-%	3,1	2,9
	$\text{iC}_4=$	36,7	37,4
	Wasserdampf	356	363
	Temperatur, °C, Bad	399	401
	Spitze	1,2	0,80
30	Kontaktzeit, Sekunden	99	97
	Umsatz von $\text{iC}_4=$, %	68	72
	Wirkungsgrad von Methacrolein, %	69	71
	Methacrolein + Methacrylsäure Ausbeute in %	273	361
35	Raumzeitausbeute, g/l.Std.		

030021/0675

Beispiel 10

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_x$ als Katalysator zum Vergleich der Oxidationseigenschaften

Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß 8,46 g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ in 40 ml 30%iger HNO_3 in Kombination mit 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser verwendet wurden und hierdurch die Phosphorkomponente durch Zirkon ersetzt wurde. Diese Katalysatormasse lag außerhalb des für den Katalysator gemäß der Erfindung vorgeschriebenen Rahmens. Bei Verwendung für die Oxydation von Isobutylen zu Methacrolein zeigte der Katalysator schlechte Selektivität.

Tabelle X

40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_x$ / 16% SiO_2) + 60% SiO_2

Einsatz	
$\text{iC}_4=$	3,1 Mol.-%
Wasserdampf	37,5 "
Temperatur, Bad	416°C
Spitze	449°C
Kontaktzeit	1,12 Sekunden
Umsatz von $\text{iC}_4=$	97,3%
Wirkungsgrad zu Methacrolein	30%
Methacrolein + Methacrylsäure	
Umsatz	-
Raumzeitausbeute	-

Beispiel 11

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_x$ als Oxidationskatalysator

Zu 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser wurden 4,1 g Cer(IV)-ammoniumnitrat in 50 ml Wasser und anschließend eine Dispersion von 1,0 g Nb_2O_5 in 25 ml

030021/0675

Wasser gegeben. Als nächste Stufe wurden 55g 40%iges SiO_2 "Nalco" (Typ 2327) zugesetzt. Das Gemisch hatte einen pH-Wert von 6.

5 Dann wurden 49,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser gelöst und dem Gemisch zugesetzt. Die hierbei gebildete braune Aufschlammung hatte einen pH-Wert von 6. Dem Gemisch wurden dann 45,2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser zugesetzt. Die
10 hierbei gebildete orangebraune Aufschlammung hatte einen pH-Wert von 0,5.

Anschließend wurden eine Lösung von 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Wasser, das 10% HNO_3 enthielt, und dann eine Lösung von 2,64 g KNO_3 in 20 ml Wasser zugesetzt. Der pH-Wert wurde mit NH_4OH auf 3,0 bis 3,5 einge-
15 stellt, worauf das Gemisch 5 Minuten kräftig durchgemischt und dann getrocknet, denitriert und calciniert wurde.

Tabelle XI

40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_x$ / 16% SiO_2)
+ 60% SiO_2

20	Einsatz, Mol.-%	2,9	2,9
	$\text{IC}_4=$	36,4	36,7
	Wasserdampf	352	363
	Temperatur, °C, Bad	408	440
25	Spitze	1,17	0,73
	Kontaktzeit, Sekunden	94,7	96,8
	Umsatz von $\text{IC}_4=$, %	71,3	69,8
	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %		
	Methacrolein + Methacrylsäure		
30	Umsatz, %	67,8	68,2
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	238	378

030021/0675

Beispiel 12

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,05}\text{P}_{0,3}\text{O}_x$
als Oxidationskatalysator

5 Zu einer Lösung von 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 250 ml
Wasser wurde ein Gemisch gegeben, das aus 0,2 g GeO_2 ,
das in 100 ml einer 1,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ enthaltenden
Lösung dispergiert war, bestand. Das blaßgelbe Gemisch
hatte einen pH-Wert von 6,0. In der nächsten Stufe
wurden 55 g 40%iges SiO_2 "Nalco" (Typ 2327) und an-
10 schließend Standardmengen von Co- und Ni-, Fe-, Bi- und
K-Nitratlösungen zugesetzt. Die endgültige Aufschlän-
mung wurde auf pH 3,0 bis 3,5 eingestellt, worauf die
endgültige Katalysatormasse durch Mischen, Trocknen,
Denitrieren und Calcinieren auf die in Beispiel 1
15 beschriebene Weise hergestellt wurde.

Tabelle XII

40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,05}\text{P}_{0,3}\text{O}_x$ / 16% SiO_2)
+ 60% SiO_2

Einsatz, Mol.-%			
20	$\text{iC}_4=$	3,0	3,0
	Wasserdampf	39,4	39,4
	Temperatur, °C, Bad	377	385
	Spitze	422	400
	Kontaktzeit, Sekunden	0,79	0,79
25	Umsatz von $\text{iC}_4=$, %	97,4	97,4
	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	72,0	70,8
	Methacrolein + Methacrylsäure		
	Umsatz, %	70,5	71,2
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	337	384

30

Beispiel 13

Herstellung von $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$ als
Oxidationskatalysator

5 Zu einer Lösung von 72,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml
Wasser wurden 5,01 g KTaO_3 und 0,50 g 86,1%iges KOH
in 100 ml Wasser gegeben. Dann wurden 49,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6$
10 H_2O und 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser und an-
schließend 45,3 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser
zugesetzt. Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches lag
unter 1. Das Gemisch zeigte eine gelbe Fällung. Das
Gemisch wurde mit NH_4OH -Lösung auf pH 3,5 eingestellt,
worauf 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml 10%iger HNO_3 und
anschließend 55 g 40%iges SiO_2 "Nalco" (Typ 2327) zu-
15 gesetzt wurden. Die endgültige Aufschlammung hatte einen
pH-Wert von 3. Durch Mischen, Trocknen, Vorcalcinieren
und Calcinieren auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise
wurde der endgültige Katalysator hergestellt.

Tabelle XIII

20 40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$ / 16% SiO_2) +
60% SiO_2

Einsatz, Mol.-%			
	$i\text{C}_4=$	3,1	3,1
	Wasserdampf	37,0	37,0
	Temperatur, °C, Bad	362	361
	Spitze	412	408
25	Kontaktzeit, Sekunden	1,15	1,18
	Umsatz von $i\text{C}_4=$, %	97,5	96,4
	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	67,3	66,9
	Methacrolein + Methacrylsäure		
30	Umsatz, %	66,4	66,8
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	232	249

030021/0675

Beispiel 14

Dieses Beispiel veranschaulicht ebenfalls den Einfluß des pH-Werts bei der Katalysatorherstellung auf die endgültige Selektivität des Katalysators bei der Oxidation.

A. (pH < 1)

Zu 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser wurden 1,75 g 86%ige H_3PO_4 und 10,94 g SiO_2 der Handelsbezeichnung "Aerosil" gegeben. Die erhaltene Aufschlammung war blaßgrünlichgelb. Der Aufschlammung wurden eine Lösung von 49g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser und anschließend 45,2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser, 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser, das 3 ml konzentrierte HNO_3 enthielt, 2,64 g KNO_3 in 30 ml Wasser und 10,9 g Aerosil SiO_2 zugesetzt. Die erhaltene hellgelbe Aufschlammung hatte einen dicht bei 0 liegenden pH-Wert. Das Gemisch wurde mit einem Polytron-Mischer durchgemischt, in einem Rotationsverdampfer bei 120°C und 0,5 bar getrocknet, 18 Stunden bei 250°C an der Luft vorcalciniert und dann bei 530°C an der Luft calciniert.

030021/0675

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle XIVA

40% (84% Mo₁₂Co₄, 5Fe₃Ni₂, 5Bi₁K₀, 7P₀, 4O_x/16% SiO₂) + 60% SiO₂

Einsatz, Mol-% iC ₄ =	Mol-% Wasser- dampf	Temperatur, °C Bad Spitze	Kontakt- zeit, Sekunden	Umsatz von iC ₄ =, %	Wirkungsgrad zu Methacrolein, %	Methacrolein + Methacrylsäure	Umsatz, Raumzeit- ausbeute, g/l.Std.
2,9	36,4	335	372	1,3	95	65	210
2,9	36,3	335	371	1,3	95	65	214
2,9	36,3	335	369	1,3	94	63	215
2,9	36,9	345	383	0,8	89	60	293
2,9	36,9	355	393	0,8	95	64	304
2,9	36,9	365	409	0,8	95	64	306
2,9	36,9	365	406	0,8	96	64	309

030021/0675

B. (pH = 4)

In der gleichen Weise wurden 88,3 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser, 1,92 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 55 g 40%iges SiO_2 "Nalco", 54,6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 30,3 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 150 ml Wasser zusammengegeben. Dann wurden 50,5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser und anschließend 20,21 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 40 ml 10%iger HNO_3 und 3,0 g KNO_3 in 50 ml Wasser zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde mit NH_4OH auf pH 4 eingestellt. Es wurde in der vorstehend beschriebenen Weise vorcalciniert und calciniert.

Tabelle XIVB

40% $(84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,4}\text{O}_x / 16\% \text{SiO}_2) + \text{SiO}_2$

15	Einsatz, Mol.-%				
	$i\text{C}_4=$	2,6	2,6	2,6	2,6
	Wasserdampf	38,0	38,0	38,0	38,0
	Temperatur, °C				
	Bad	376	386	387	387
20	Spitze	411	422	422	420
	Kontaktzeit, Sek.	0,80	0,78	0,78	0,79
	Umsatz von $i\text{C}_4=$	95,7	97,2	97,2	96,7
	Wirkungsgrad von Methacrolein, %	73,7	72,2	71,4	71,9
25	Methacrolein + Methacrylsäure				
	Umsatz, %	71,2	70,9	70,3	70,4
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	324	324	317	318

C. (pH = 6)

Zu einer Lösung von 79,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 2,03 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 200 ml Wasser wurde NH_4OH in einer solchen Menge gegeben, daß eine klare Lösung von pH 8,0 gebildet wurde. Dieser Lösung wurden eine Kombination von 54,6 g 40%igem SiO_2 "Nalco" (Typ 2327), 49,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 27,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 45,3 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 2,64 g KNO_3 in 200 ml Wasser und 18,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml 10%iger HNO_3 gegeben. Der End-pH-Wert des Gemisches betrug 6,0. Anschließend wurden die Vorcalcinierung und Calcinierung in der vorstehend beschriebenen Weise durchgeführt.

Tabelle XIV C

15	40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,4}\text{O}_x/16\% \text{SiO}_2$) + 60% SiO_2				
	Einsatz, Mol.-%				
	$i\text{C}_4=$	3,0	3,0	3,1	3,1
	Wasserdampf	36,9	36,8	37,1	37,0
	Temperatur, °C, Bad	363	379	389	392
20	Spitze	394	419	397	422
	Kontaktzeit, Sekunden	1,21	1,16	1,22	1,17
	Umsatz von $i\text{C}_4=$, %	90,3	94,0	93,7	94,7
	Wirkungsgrad von Methacrolein, %	76,6	76,1	73,2	69,0
25	Methacrolein + Methacrylsäure				
	Umsatz, %	69,4	72,3	71,1	66,5
	Raumzeitausbeute, g/l.Std.	247	252	246	263

30 Wenn der pH-Wert der endgültigen Aufschlammung zu hoch ist, verschlechtert sich die Selektivität des Katalysators nach einer Betriebszeit von verhältnismäßig wenigen Stunden.

030021/0675

Beispiel 15

5 Dieses Beispiel veranschaulicht die unterschiedliche Kombination von Eigenschaften, die ein Katalysator gemäß der Erfindung im Vergleich zu einem bekannten Katalysator für die selektive Oxidation von Propylen hat.

10 Ein Katalysator der Zusammensetzung $84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,07}\text{P}_{0,5}\text{O}_x/16\% \text{SiO}_2$ wurde im wesentlichen in der in der US-PS 3 778 386 beschriebenen Weise hergestellt (nachstehend als "Katalysator P-A" bezeichnet).

Ein Katalysator der Zusammensetzung $84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,45}\text{O}_x/16\% \text{SiO}_2$ wurde gemäß der Erfindung hergestellt (nachstehend als "Katalysator A" bezeichnet).

15	<u>Versuch</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Katalysator	P-A	A	A
	Badtemperatur, °C	351	351	355
	Propylenumsatz, %	96,2	97,6	96,8
	Wirkungsgrad zu Acrolein, %	73,6	74,5	76,2
20	Ausbeute an Acrolein +			
	Acrylsäure, %	82,2	84,9	87,0

25 Beim Versuch 1 wurden 17,82 g Katalysator einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm (in O_2 bei 540°C calciniert) verwendet. Das Propylen wurde mit 40 ml/Minute, die Luft mit 400 ml/Minute und das Wasser (flüssig) mit 0,15 ml/Minute zugeführt. Die Kontaktzeit in der Oxidationsreaktionszone betrug 1,7 Sekunden. Der Druck des Systems betrug 2,07 bar.

30 Beim Versuch 2 wurden 17,1 g Katalysator einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm (in O_2 bei 540°C calciniert) verwendet. Das Propylen wurde mit 40 ml/Minute, die Luft mit 400 ml/Minute und das Wasser (flüssig) mit 0,15 ml/Minute zugeführt. Die Kontaktzeit in der Reak-

tionszone betrug 1,6 Sekunden und der Druck des Systems 2,07 bar.

5 Beim Versuch 3 wurden 18,0 g Katalysator einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm (in O₂ bei 540°C calciniert) verwendet. Das Propylen wurde mit 40 ml/Minute, die Luft mit 400 ml/Minute und das Wasser (flüssig) mit 0,15 ml/Minute zugeführt. Die Kontaktzeit betrug 1,7 Sekunden und der Druck des Systems 2,07 bar.

10 Im Vergleich zu bekannten Katalysatoren zeigen die Katalysatoren gemäß der Erfindung durchweg eine überlegene Fähigkeit, den Umsatz von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Aldehyden bei hohem Umsatz (wenigstens 95%) und hoher Selektivität für das Aldehydprodukt (wenigstens 70%) zu steigern.
15 Ferner weisen die Katalysatoren gemäß der Erfindung eine außergewöhnlich stabile katalytische Aktivität auf, wenn sie für die kontinuierliche Umwandlung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden unter Dampfphasenoxidationsbedingungen über lange Zeiträume
20 eingesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.